

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-050944

(43)Date of publication of application : 18.02.1997

(51)Int.Cl.

H01G 9/038
H01G 9/035
H01M 6/16
H01M 10/40
// C07D307/33
C07D309/30

(21)Application number : 07-222534

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 08.08.1995

(72)Inventor : GOTO KUNIAKI
MAEDA KOICHIRO**(54) ORGANIC SOLVENT-BASED ELECTROLYTE SOLUTION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte solution with good withstanding voltage and capable of high capacity suitable for an electric double-layer capacitor, a capacitor or a secondary battery.

SOLUTION: An organic solvent-based electrolyte solution is obtained by dissolving an electrolytic solute (tetraethylammonium perchlorate, lithium perchlorate, tetraethylammonium tetrafluoroborate or tetraethylammonium hexafluoroborate and the like) of, for example, 0.01 to 3mol/l in an organic solvent containing hydrocarbon group substitution-d-lactone (for example, d-decalactone, d-undecalactone and d-dodecalactone).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-50944

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/038		9375-5E	H 0 1 G 9/00	3 0 1 D
9/035			H 0 1 M 6/16	A
H 0 1 M 6/16			10/40	A
10/40			C 0 7 D 309/30	D
// C 0 7 D 307/33			H 0 1 G 9/02	3 1 1
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-222534

(22) 出願日 平成7年(1995)8月8日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 後藤 邦明

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 前田 耕一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54) 【発明の名称】 有機溶媒系電解液

(57) 【要約】

【課題】 耐電圧が高く、電気二重層キャパシター、コンデンサー、二次電池などに用いた場合に、容量の大きなものを得ることができる電解液を得る。

【解決手段】 炭化水素基置換- δ -ラクトン（例えば、 δ -デカラクトン、 δ -ウンデカラクトン、 δ -ドデカラクトンなど）を含有することを有機溶媒に電解液溶質（過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム、六フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムなど）を（例えば、0.01~3mol/lの濃度に）溶解して有機溶媒系電解液を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質を有機溶媒に溶解した有機溶媒系電解液であって、有機溶媒中に炭化水素置換- δ -ラクトンを含むことを特徴とする有機溶媒系電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電位窓が広く、比誘電率の高い有機溶媒系電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から用いられている電解液には水系電解液と有機溶媒系電解液の2種類があるが、一般に有機溶媒系電解液の方が分解電圧が高く、主として有機溶媒系電解液が用いられている。

【0003】 有機溶媒系電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどやこれらの混合液が用いられている。これらは比誘電率が大きく、電位窓が広い溶媒である。比誘電率が大きい電解液を用いるほど、キャパシター、コンデンサーなどでは容量が大きくなる。電位窓とは、酸化限界電位と還元限界電位の差であり、これが広い溶媒を用いた電解液は耐電圧が高い。キャパシターではエネルギー密度が耐電圧の二乗に比例するなど電解液の特性に電位窓の広さは大きく影響する。

【0004】 しかし、これらの溶媒でも、実用上の電位窓が最も広いプロピレンカーボネートでも酸化限界電圧が約3.4V、還元限界電圧が-2.8Vであり、電位窓は約6.2Vである。 γ -ブチロラクトンは酸化限界電圧が約4.8V、還元限界電圧が約-2.7Vであり、電位窓は約7.5Vであるが、ラクトン環の開環に起因すると思われる電気特性の影響で、実用上の酸化限界電圧は約2.0Vであり、実用上の電位窓は約4.7Vでしかない。

【0005】 技術の進歩に伴い、より耐電圧の高い電解液が求められるようになったため、より電位窓の広い溶媒を用いた有機溶媒系電解液の開発が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、より耐電圧の高い電解液の開発を目的に鋭意努力の結果、電解液溶媒として使用されていなかった炭化水素置換- δ -ラクトンの電位窓が広く、これを含む電解液が耐電圧が高いことを見出し、本発明を完成させるにいたった。

【0007】

【課題を解決する手段】 かくして本発明によれば、電解質を有機溶媒に溶解した有機溶媒系電解液であって、有機溶媒中に炭化水素置換- δ -ラクトン類を含むことを特徴とする有機溶媒系電解液が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】

(炭化水素置換- δ -ラクトン) 本発明に用いる有機

溶媒系電解液は、溶媒中に炭化水素置換- δ -ラクトンを含むものである。

【0009】 炭化水素置換- δ -ラクトンは、通称 δ -ラクトン（または、 δ -バレロラクトン、テトラヒドロ-2H-ピラン-2-オン）の3位、4位、5位、または6位の炭素に炭化水素置換基を有する化合物であって、炭化水素置換基としては、好ましくは3以上、より好ましくは5以上、好ましくは7以下の炭素数を有するものである。炭化水素基の炭素数が少なすぎると、炭素数が多いほど電位窓が広がる傾向がある。一方、炭素数が多すぎると、比誘電率が低下し、電解液としての機能しにくくなる。

【0010】 また、炭化水素置換- δ -ラクトンとしては、製造が容易な点で、3位、4位、または6位の炭素に置換基を有するものが好ましく、特に6位に置換基を有するものが好ましい。比誘電率の点で6位の炭素に置換基を有するアルキル置換- δ -ラクトンが特に好ましい。複数種の炭化水素置換- δ -ラクトンを併用する場合は、炭素数3~7、好ましくは5~7の置換基を6位に有するアルキル置換- δ -ラクトンを全炭化水素置換- δ -ラクトン中の50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上であることが特に好ましく、100重量%以下である。通常は、炭化水素置換- δ -ラクトンとして6位にアルキル基を有するアルキル置換- δ -ラクトンのみを使用する。この場合、アルキル基は直鎖のもの、分枝を有するもの、環状のものいづれでもよいが、直鎖のアルキル基が製造が容易で比誘電率が高い。具体的には、 δ -オクチルラクトン（または6-プロピル-テトラヒドロ-2H-ピラン-2-オン）、 δ -ノニルラクトン（または6-ブチル-テトラヒドロ-2H-ピラン-2-オン）、 δ -デカラクトン（または6-ペンチル-テトラヒドロ-2H-ピラン-2-オン）、 δ -ウンデカラクトン（または6-ヘキシル-テトラヒドロ-2H-ピラン-2-オン）、 δ -ドデカラクトン（または6-ヘプチル-テトラヒドロ-2H-ピラン-2-オン）などが例示され、特に δ -デカラクトン、 δ -ウンデカラクトン、 δ -ドデカラクトンが電位窓の広さ、比誘電率の高さ、沸点の高さなどの点で好ましく、通常は、炭化水素置換- δ -ラクトンとして、これらを単独、またはこれらの混合液を使用する。

【0011】 (電解液溶媒) 本発明の電解液の溶媒中の炭化水素置換- δ -ラクトンの量は10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、100重量%以下である。炭化水素置換- δ -ラクトンの量が少なすぎると、本願発明の効果が十分に発揮されない。炭化水素置換- δ -ラクトン以外の溶媒も併用する場合、これらの溶媒は用いる炭化水素置換- δ -ラクトンと相溶性を有し、電解液としての機能を阻害するものでな

れば、特に限定されない。電解液として好ましく機能するように、併用する電解液としては、比誘電率が30以上のものが好ましく、40以上のものがより好ましい。このような溶媒としては、例えば、一般に電解液溶媒として用いられているエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどやこれらの混合液が例示される。

【0012】(電解液溶質)有機溶媒系電解液の溶質は、特に限定されず、通常の有機溶媒系電解液の溶媒として使用されるもの、具体的には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、またはテトラアルキルアンモニウムなどの、過塩素酸塩、六フッ化リン酸塩、四フッ化ホウ酸塩、六フッ化ヒ素酸塩、四塩化アルミン酸塩、またはトリフルオロアルカンスルホン酸塩などが例示される。具体的には、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム、六フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムなどが例示される。

【0013】(有機溶媒系電解液)本発明の有機溶媒系電解液の溶質濃度は、好ましくは 0.01mol/l 以上、より好ましくは 0.05mol/l 以上、好ましくは 3mol/l 以下、より好ましくは 1.5mol/l 以下である。溶質濃度が低すぎると電荷を移動させるイオン量が少なくなため電解液としての機能が不十分になる。溶質濃度が高すぎると電解液の粘度が高くなるためイオンが移動しにくくなり、やはり、電解液としての機能が不十分になる。

【0014】本発明の有機溶媒系電解液は、耐電圧が高くなる。例えば、本発明の有機溶媒系電解液を用いた電気二重層キャパシターでは、電解液の耐電圧が高いほど、エネルギー密度を高くすることができる。

【0015】(用途)本発明の有機溶媒系電解液は、リチウムイオン二次電池などの各種電池、電気二重層キャパシター、コンデンサーなどの電解液として有用である。

【0016】(態様)本発明の態様としては、(1)電解質を有機溶媒に溶解した有機溶媒系電解液であって、有機溶媒中に炭化水素基置換- δ -ラクトンを含むことを特徴とする有機溶媒系電解液、(2)溶媒中の炭化水素基置換- δ -ラクトンの量が10~100重量%である(1)記載の有機溶媒系電解液、(3)炭化水素基置換- δ -ラクトンの置換基の炭素数が2~7である(1)~(2)記載の有機溶媒系電解液、(4)炭化水素基置換- δ -ラクトンの置換基の炭素数が5~7である(1)~(3)記載の有機溶媒系電解液、(5)溶媒中に炭化水素基置換- δ -ラクトンとして、 δ -デカラクトン、 δ -ウンデカラクトン、及び δ -ドデカラクトンから選ばれた単独、またはこれらから選ばれた2種以上のものの混合物のみを含む

(1)~(4)記載の有機溶媒系電解液、(6)溶質がアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、またはテトラアルキルアンモニウムの、過塩素酸塩、六フッ化リン酸塩、四フッ化ホウ酸塩、六フッ化ヒ素酸塩、四塩化アルミン酸塩、またはトリフルオロアルカンスルホン酸塩である(1)~(5)記載の有機溶媒系電解液、(7)溶質が過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム、または六フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムである(1)~(6)記載の有機溶媒系電解液、

(8)溶質濃度が $0.01\sim 3\text{mol/l}$ である

(1)~(7)記載の有機溶媒系電解液、(9)

(1)~(8)記載の電解液を用いた電気二重層キャパシター、(10) (1)~(8)記載の電解液を用いたコンデンサー、(11) (1)~(8)記載の電解液を用いた二次電池、(12)リチウムイオン二次電池である(11)記載の二次電池、などが例示される。

【0017】

【実施例】以下に参考例、実施例、比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0018】実施例1

過塩素酸リチウムを δ -デカラクトンに濃度 0.1mol/l になるように溶解して、本発明の電解液を調整した。

【0019】この電解液を用い、参照電極として銀・塩化銀電極、対極として白金電極、作用極としてグラファイト電極を用いて、窒素バージしたグローブ内、 27°C で、電圧を 0.5V/分 で変化させて、電流量を測定し、電流量の変化から測定した δ -デカラクトンの酸化限界電圧、還元限界電圧を測定し、電位窓を求めた。結果を表1に示す。

【0020】また、プレジジョンLCRメーター(ヒューレットパッカード社製、HP-4284A型)、液体測定用電極(安藤電気株式会社製、LE-22型クロムメッキ品)を用い、主電極として $50\text{mm}\phi$ 相当のガード電極付きのものを用い、対向電極との間隔を 1.00mm 、測定周波数 1kHz 、測定電圧 1.001V 、室温 $21\sim 23^\circ\text{C}$ 、湿度 $55\sim 65\%\text{RH}$ で測定した δ -デカラクトンの比誘電率を測定した。結果を表1に示す。

【0021】実施例2

δ -デカラクトンの代わりに δ -ウンデカラクトンを用いる以外は実施例1と同様に測定した。 δ -ウンデカラクトンの酸化限界電圧、還元限界電圧、電位窓、比誘電率を表1に示す。

【0022】実施例3

δ -デカラクトンの代わりに δ -ドデカラクトンを用いる以外は実施例1と同様に測定した。 δ -ドデカラクトンの酸化限界電圧、還元限界電圧、電位窓、比誘電率を表1に示す。

【0023】比較例1

δ-デカラクトンの代わりにプロピレンカーボネートを用いる以外は実施例1と同様に測定した。プロピレンカーボネートの酸化限界電圧、還元限界電圧、電位窓、比誘電率を表1に示す。

【0024】比較例2

δ-デカラクトンの代わりにγ-ブチロラクトンを用いる以外は実施例1と同様に測定した。なお、γ-ブチロラクトンの酸化限界電圧は約4.8Vであったが、ラクトン環の開環に起因すると思われる電気特性の影響で、実用上の酸化限界電圧は約2.0Vであった。γ-ブチ

ロラクトンの実用上の酸化限界電圧、還元限界電圧、電位窓、比誘電率を表1に示す。表1中の括弧内の数値は、定義上の値である。

【0025】比較例3

δ-デカラクトンの代わりにδ-ラクトン（δ-バレロラクトン）を用いる以外は実施例1と同様に測定した。δ-ラクトンの酸化限界電圧、還元限界電圧、電位窓、比誘電率を表1に示す。

【0026】

【表1】

表1

		溶媒	還元限界 電圧(V)	酸化限界 電圧(V)	電位窓 (V)	比誘 電率
実 施 例	1	δ-デカラクトン	-4.8	3.3	8.1	22
	2	δ-ウンデカラクトン	-5.0	3.3	8.3	20
	3	δ-ドデカラクトン	-6.0	2.6	8.6	18
比 較 例	1	プロピレンカーボネート	-2.8	3.4	6.2	53
	2	γ-ブチロラクトン	-2.7	2.0 (4.8)	4.7 (7.5)	39
	3	δ-バレロラクトン	-2.8	2.1	4.9	39

【0027】

【発明の効果】本発明の電解液は、溶媒の電位窓が広い
ため、耐電圧が高く、電気二重層キャパシター、コンデ

ンサー、二次電池などに用いた場合に、容量の大きな
ものが得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C07D 309/30

識別記号

庁内整理番号

F I

C07D 307/32

技術表示箇所

E